

JP-A-2000-338652

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An image-forming material having on a support a layer containing a light-to-heat conversion substance and a layer containing fine particles of high polymer, wherein the light-to-heat conversion substance is a substance causing thermal decomposition at a temperature of 200°C or below.

2. An image-forming material having on a support a layer containing a light-to-heat conversion substance and a layer containing fine particles of high polymer, wherein the light-to-heat conversion substance is a substance causing thermal decomposition at a temperature of 200°C or below and the layer containing the light-to-heat conversion substance has a transmission absorbance of 0.2 to 2.0 as determined at a wavelength of image recording light used.

3. A method of forming images by use of an image-forming material having on a support a layer containing a light-to-heat conversion substance and a layer containing fine particles of high polymer, wherein image exposure is carried out using light of a wavelength and an intensity enabling the layer containing the light-to-heat conversion substance to have the following absorbance relation;

$$\frac{(\text{transmission absorbance after } 300 \text{ mj/cm}^2 \text{ of exposure})}{(\text{transmission absorbance before exposure})} \leq 0.5.$$

4. A method of forming images by subjecting an

image-forming material described in claim 1 or 2 to image exposure with an energy amount of 200 mj/cm^2 or above.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-338652

(P 2000-338652A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000. 12. 8)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3	2H025
B 4 1 M 5/26		B 4 1 N 1/14	2H096
B 4 1 N 1/14		G 0 3 F 7/004 5 0 5	2H111
G 0 3 F 7/004	5 0 5	B 4 1 M 5/26 S	2H114

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 2 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-151827

(22) 出願日 平成11年5月31日 (1999. 5. 31)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 谷口 哲哉

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AB03 AC08

AD01 BH02 BJ03 CC11 DA40

FA03 FA17

2H096 AA06 BA20 CA05 EA04 GA08

2H111 HA05 HA07 HA14 HA35

2H114 BA05

(54) 【発明の名称】 画像形成材料及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高解像度かつ高感度を有し、画像露光後に画像の確認が可能な画像形成材料を提供する。

【解決手段】 ①支持体上に光を熱に変換する物質を含む層及び高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料において、該光を熱に変換する物質が200℃以下で熱分解する物質であることを特徴とする画像形成材料。②画像形成材料の光を熱に変換する物質を含む層の画像記録光透過吸光度が0.2以上2以下である画像形成材料。③支持体上に光を熱に変換する物質を含む層および高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料の画像形成方法において、該光を熱に変換する物質を含む層の吸光度が $(300 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \text{ の露光後透過吸光度}) / (\text{露光前透過吸光度}) \leq 0.5$ となる波長及び強度の光で画像露光を行うことを特徴とする画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に光を熱に変換する物質を含む層及び高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料において、該光を熱に変換する物質が200℃以下で熱分解する物質であることを特徴とする画像形成材料。

【請求項2】 支持体上に光を熱に変換する物質を含む層及び高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料において、該光を熱に変換する物質が200℃以下で熱分解する物質であり、かつ光を熱に変換する物質を含む層の画像記録光透過吸光度が0.2以上2以下であることを特徴とする画像形成材料。

【請求項3】 支持体上に光を熱に変換する物質を含む層および高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料による画像形成方法において、該光を熱に変換する物質を含む層の吸光度が

$(300\text{ mJ} / \text{cm}^2 \text{の露光後透過吸光度}) / (\text{露光前透過吸光度}) \leq 0.5$

となる波長及び強度の光で画像露光を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 請求項1又は2記載の画像形成材料に200 mJ / cm²以上のエネルギー量で画像露光を行うことを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光を熱に変換して画像を記録する画像形成材料及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光を熱に変換する物質（光熱変換材）により光エネルギーを熱エネルギーに変換し、高分子重合体微粒子を熱融着させて画像を形成するものは多々知られているが、光熱変換材としてはカーボンブラック等の熱安定性の良好な物質が用いられるのが通常であった。しかしながら、これらの光熱変換材を用いた場合、光熱変換量が多いもの即ち吸光度大のものを使用すると感度を高くできるが、解像度が低下し、一方、光熱変換量が少ないもの即ち吸光度小のものを使用すると解像度は良くなるが感度が低下するという問題があった。

【0003】特開平9-123387号公報等には、光熱変換材により光エネルギーを熱エネルギーに変換し、高分子重合体微粒子を熱融着させて画像を形成する技術が開示されており、光熱変換材についても素材に関する一般的な記載はあるが、その熱分解性や記録光の吸光度に関する記載は一切ない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は高解像度かつ高感度を有する画像形成材料を提供することを目的とする。その他の目的は以下の記載から明らかにされる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的を達成する本発明の構成は下記である。

【0006】（1）支持体上に光を熱に変換する物質を含む層及び高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料において、該光を熱に変換する物質が200℃以下で熱分解する物質であることを特徴とする画像形成材料。

【0007】（2）支持体上に光を熱に変換する物質を含む層及び高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料において、該光を熱に変換する物質が200℃以下で熱分解する物質であり、かつ光を熱に変換する物質を含む層の画像記録光透過吸光度が0.2以上2以下であることを特徴とする画像形成材料。

【0008】（3）支持体上に光を熱に変換する物質を含む層および高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料による画像形成方法において、該光を熱に変換する物質を含む層の吸光度が

$(300\text{ mJ} / \text{cm}^2 \text{の露光後透過吸光度}) / (\text{露光前透過吸光度}) \leq 0.5$

となる波長及び強度の光で画像露光を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0009】（4）上記（1）又は（2）に記載の画像形成材料に200 mJ / cm²以上のエネルギー量で画像露光を行うことを特徴とする画像形成方法。

【0010】本発明は、特定温度までに熱分解する光熱変換材を用いることにより、解像度と感度のいずれも良好な画像形成材料が得られるようになり、加えて画像露光後に潜像が可視化されて印刷前に画像を確認出来るようになった。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】本発明に用いられる高分子重合体微粒子について説明する。本発明の実施形態において好ましい高分子重合体微粒子は、熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子である。該熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。

【0013】高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体等のポリオレフィン類、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン（共）重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート（2-エチルヘキシルアクリレート）共重合体、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート（N-メチロールアクリルアミド）共重合体、ポリアクリロニトリル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸（共）重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合

体、酢酸ビニル-エチレン共重合体等のビニルエステル(共)重合体、酢酸ビニル-(2-エチルヘキシルアクリレート)共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等およびそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ビニルエステル(共)重合体、ポリスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。

【0014】高分子重合体の重量平均分子量(Mw)は5,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。

【0015】高分子重合体中に酸価を有する官能基を含む場合にはこれらの一部または全部が多価金属イオンを介して分子間架橋し一体化した構造のアイオノマー樹脂であつてもよい。高分子重合体微粒子が、非水分散性の微粒子である場合には共有結合もしくはイオン結合により分子間架橋した高分子重合体微粒子を用いることが好ましい。

【0016】高分子重合体微粒子は乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知のいずれの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法または気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水または水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。また、いずれの方法においても、必要に応じ重合あるいは微粒子化の際に分散剤、安定剤として、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。

【0017】高分子重合体微粒子は分散媒に分散された分散液の状態で用いられることが好ましく、水分散液であることが好ましい。

【0018】高分子重合体微粒子の粒径は0.005~2 μ mの粒径を有することが好ましく、高分子重合体微粒子を含む層中に含有される高分子重合体微粒子の量は、好ましくは少なくとも30重量%、より好ましくは少なくとも45重量%、最も好ましくは少なくとも60重量%である。

【0019】本発明においては、高分子重合体微粒子を含む層に乾燥時の粒子融着防止や層構造の維持のため、粒子付着防止剤が含まれることが好ましい。粒子付着防止剤は高分子重合体微粒子を含む層の塗布溶媒に溶解し、現像剤に溶解または膨潤するものの中から、画像形成材料の目的に応じて適宜選択される。高分子重合体微粒子が水分散性である場合に好ましく用いられる粒子付着防止剤は親水性の粒子付着防止剤である。

【0020】具体的には、水溶性(コ)ポリマー、例え

ば合成ホモもしくはコポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリビニルメチルエーテル又は天然結合剤、例えばゼラチン、多糖類、例えばデキストラン、プルラン、セルロース、アラビアゴム、アルギニン酸、親水性無機微粒子のコロイダルシリカや多価アルコールのグリセリン等が使用できる。

【0021】粒子付着防止剤は、フェノール性ヒドロキシ基及び/又はカルボキシル基を有する水に不溶性、アルカリ溶解性又は膨潤性樹脂であることもできる。これらの中で、水またはpHが3~11の水を主成分とする現像剤で除去可能なものが好ましく用いられる。画像形成材料が印刷版の作製に使用される場合には湿し水で除去可能であることが更に好ましい。

【0022】高分子重合体微粒子が非水分散性の微粒子である場合に好ましく用いられる粒子付着防止剤は有機溶剤可溶の粒子付着防止剤である。中でも炭化水素系溶剤等の比較的極性の低い溶剤に可溶であるものが更に好ましい。具体的には、低分子量ポリエチレン、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂等が用いられる。また、エチレン性不飽和二重結合を含む付着防止剤を用いる場合には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール等の重合禁止剤を用いることが好ましい。粒子付着防止剤は、架橋されていないか又はわずかに架橋されているのみであるのが好ましい。高分子重合体微粒子を含む層に液状の粒子付着防止剤を含有する場合等には、画像形成材料から作製された印刷版の保存安定性を高めるために剥離可能な乾燥防止用フィルムが形成されていてもよい。

【0023】本発明で用いられる光を熱に変換可能な物質(以下「光熱変換材」という)としては、活性光線を吸収し熱に変換可能な物質が使用できる。このような物質のうちでも700nm以上1500nm以下の波長の光を吸収する物質を用いることが好ましく、例えば、波長700nm以上に吸収を持つ赤外吸収色素、カーボンブラック、磁性粉等を使用することが好ましい。特に好ましい赤外吸収色素は700nm以上1200nm以下に最大吸収を有し、ピークでのモル吸光係数 ϵ が100,000以上の色素である。

【0024】上記赤外吸収色素としては、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノ系色素、チオピリリウム系色素、ジチオール金属錯体系色素、アントラキノ系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間C-T色素等が挙げられる。また、上記赤外吸収色素として、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-

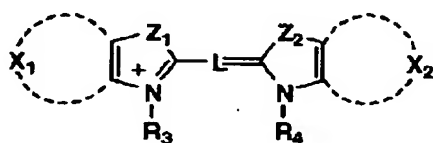
26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。

【0025】本発明において、光熱変換材として、下記一般式(1)又は(2)で表されるシアニン系色素が特に好ましい。

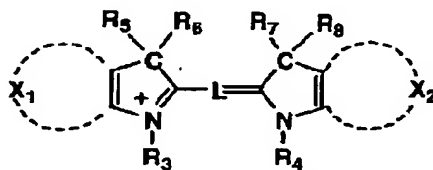
【0026】

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



【0027】式中、 Z_1 及び Z_2 は各々硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表し、 X_1 及び X_2 は各々置換基を有していてもよいベンゾ縮合環又はナフト縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、 R_3 及び R_4 は各々置換基を表し、 R_3 及び R_4 のどちらか一方はアニオン性解離性基を有する。 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 は各々炭素原子数1~3のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表す。 L は炭素原子数5~13の共役結合の連鎖を表す。

【0028】一般式(1)又は(2)で表されるシアニン色素は、カチオンを形成し、対アニオンを有するものを包含する。この場合、対アニオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 t -ブチルトリフェニルホウ素等のアルキルホウ素等が挙げられる。

【0029】一般式(1)及び(2)において、 L で表される共役結合の連鎖の炭素原子数(n)は、画像露光の光源として赤外線を放射するレーザーが使用される場

合、該レーザーの発信波長に合わせて有効な値を選択することが好ましい。例えば、発信波長1060nmのYAGレーザーを使用する場合は、 n は9~13が好ましい。また、この共役結合部分は任意の置換基を有することができ、また、共役結合部分は複数の置換基により環を形成させてもよい。また、 X_1 で表される環及び X_2 で表される環には任意の置換基を有することができる。該置換基としてハロゲン原子、炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数1~5のアルコキシ基、 $-SO_3M$ 及び $-COOM$ (M は水素原子又はアルカリ金属原子)から選ばれる基が好ましい。

【0030】 R_3 及び R_4 は各々任意の置換基であるが、好ましくは、炭素原子数1~5のアルキル基若しくは炭素原子数1~5のアルコキシ基； $-(CH_2)_n-O-$ ； $-(CH_2)_mOR$ (n 及び m は各々1~3の整数、 k は0又は1、 R は炭素原子数1~5のアルキル基を表す。)； R_3 及び R_4 の一方が $-R-SO_3M$ で他方が $-R-SO_3^-$ (R は炭素原子数1~5のアルキル基、 M はアルカリ金属原子を表す)；又は R_3 及び R_4 の一方が $-R-COOM$ で他方が $-R-COO^-$ (R は炭素原子数1~5のアルキル基、 M はアルカリ金属原子を表す。)である。 R_3 及び R_4 は、感度及び現像性の点から、 R_3 及び R_4 の一方が上記 $-R-SO_3^-$ 又は $-R-COO^-$ 、他方が上記 $-R-SO_3M$ 又は $-R-COOM$ であることが好ましい。

【0031】本発明において、光熱変換材として使用する赤外吸収色素は、画像露光の光源として半導体レーザーを使用する場合は750~900nmにおいて、YAGレーザーを使用する場合は900~1200nmにおいて吸収ピークを示し、 $\epsilon > 1 \times 10^5$ のモル吸光係数を有するものが好ましい。また、両系統に属する色素をそれぞれ1種以上併用してもよい。

【0032】本発明に好ましく用いられる赤外吸収色素の代表的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

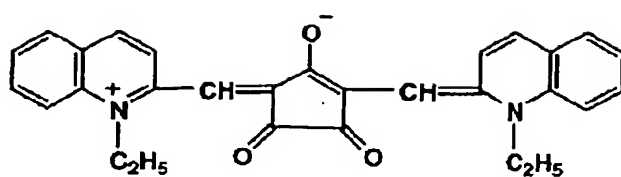
【0033】

【化2】

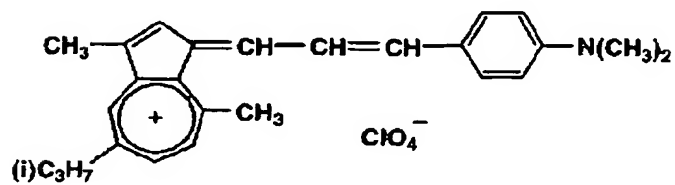
CN1C=C(C)C2=CC=CC=C12.C#CC#CC#CC=C3C4=CC=CC=C4N(C)=C5C(=C(C)C)C=CC=C53.[O-]Cl([O+])=OCC1=NC(=S2C=CC=C(Cl)C2)=C1C=CC3=C(C=C(C=C3)N(C4=CC=CC=C4)C5=CC=CC=C5)C=CC6=NC(=S7C=CC=C(Cl)C7)=C6CN(C)c1ccc(cc1)/C=C/C=C/C=C/C2=C(C(=C3C=CC(=C3)N(C)C)C=CC(=[N+](C)C)C2 BF_4^- CN(C)=C1C(=C(O)C=C1C(=O)C2=CC(=CC=C2)C(=O)N(C)C)C(=O)O

9
IR5

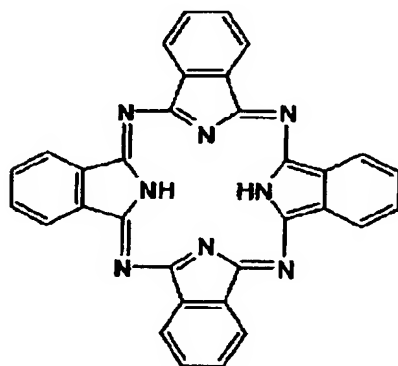
10



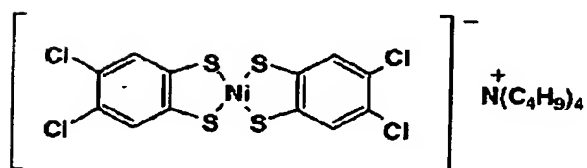
IR6



IR7



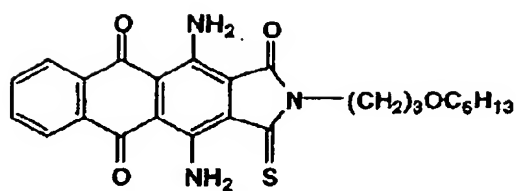
IR8



【0035】

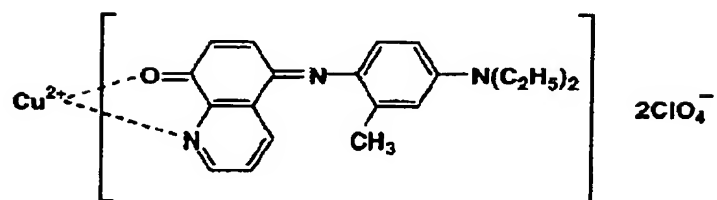
【化4】

11
IR9

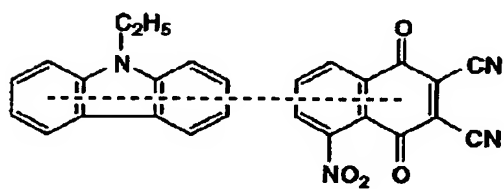


12

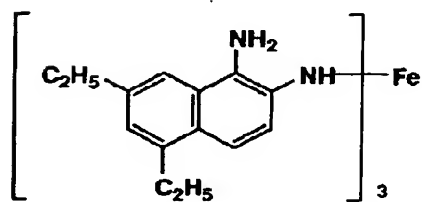
IR10



IR11



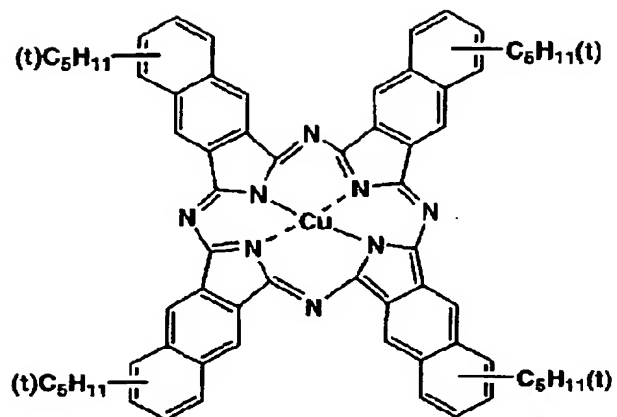
IR12



【0036】

【化5】

IR13



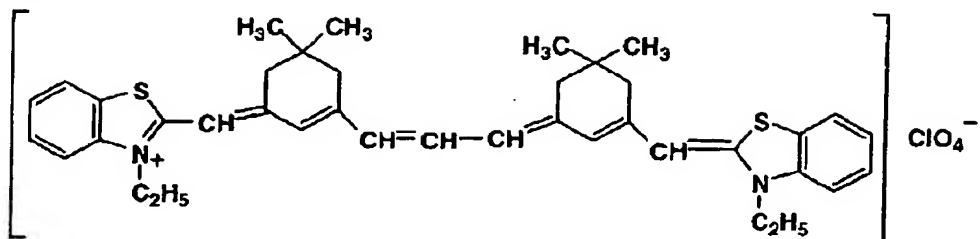
【0037】

【化6】

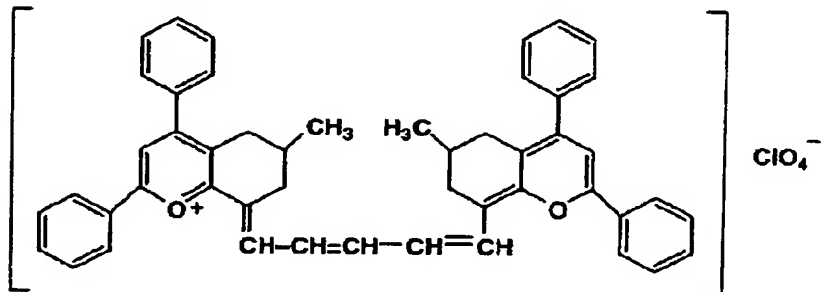
15

16

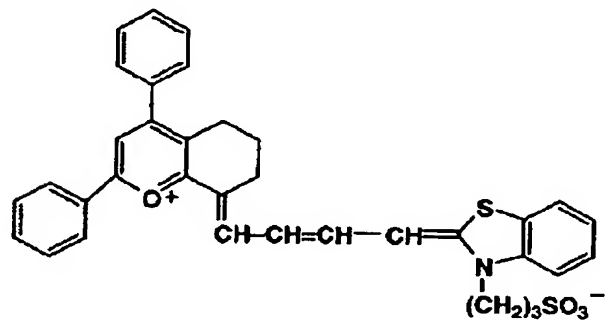
IR14



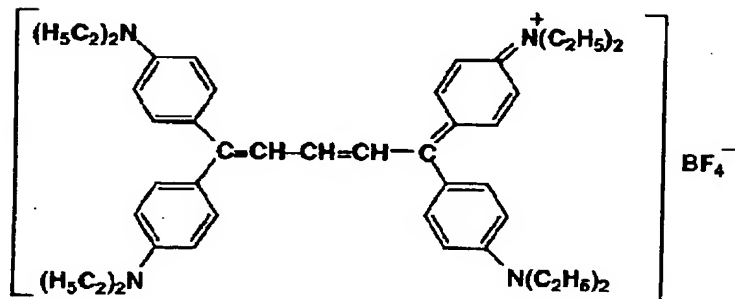
IR15



IR16



IR17



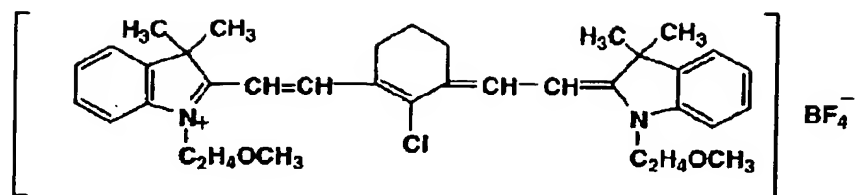
【0038】

【化7】

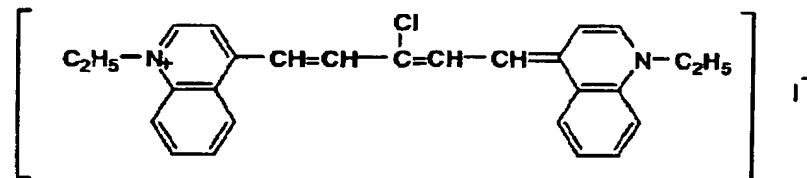
17

18

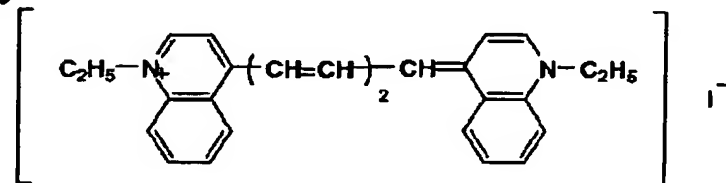
IR18



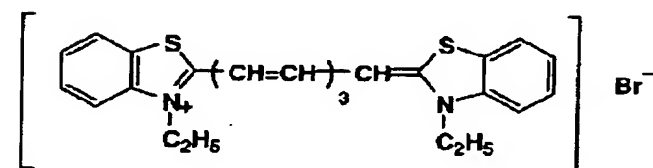
IR19



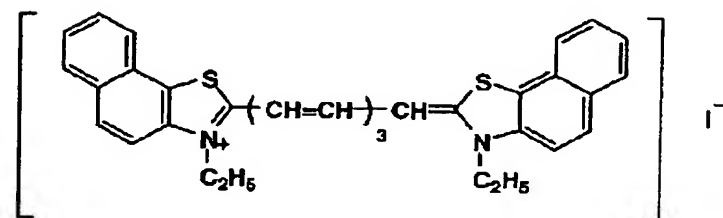
IR20



IR21



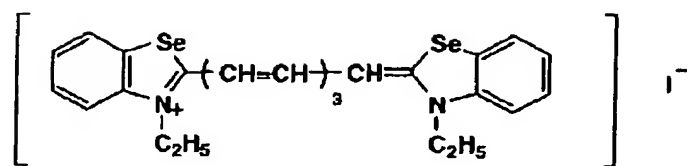
IR22



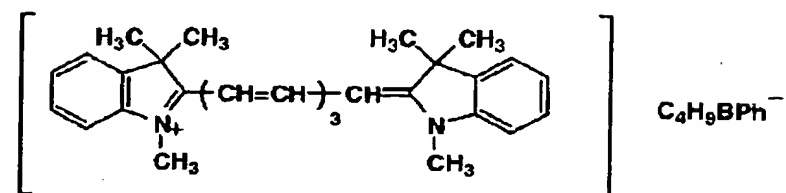
19

20

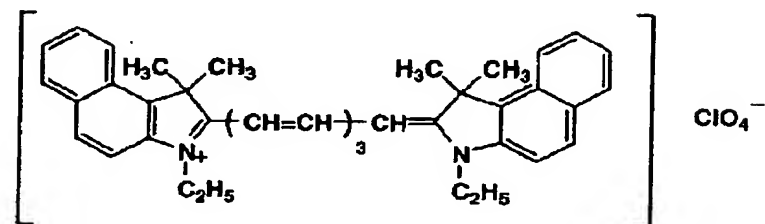
IR23



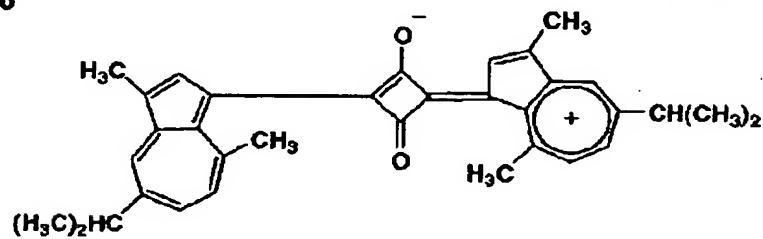
IR24



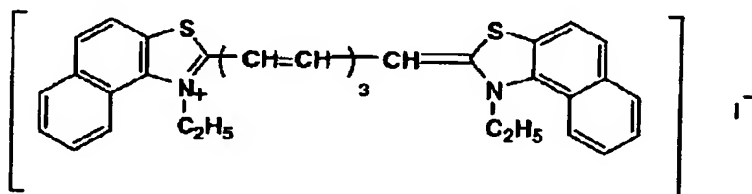
IR25



IR26



IR27



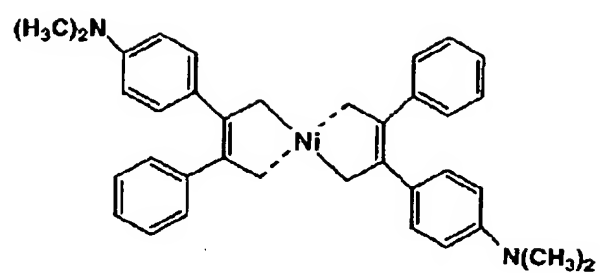
【0040】

【化9】

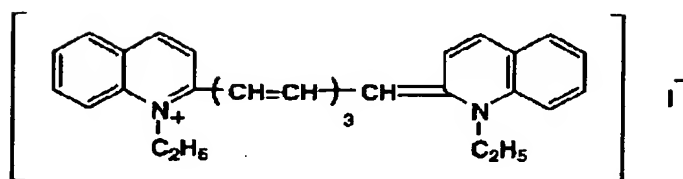
21

22

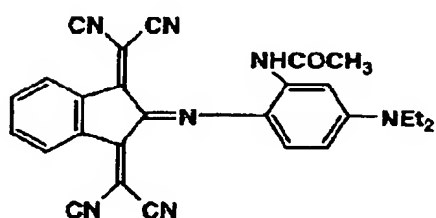
IR28



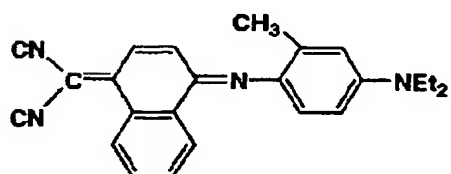
IR29



IR30



IR31



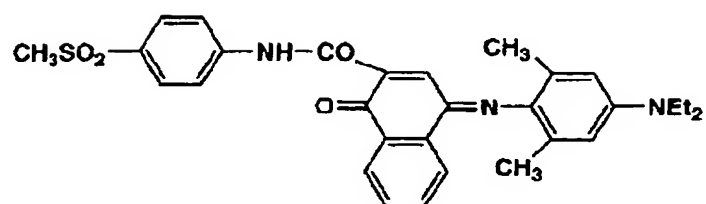
[0041]

[化10]

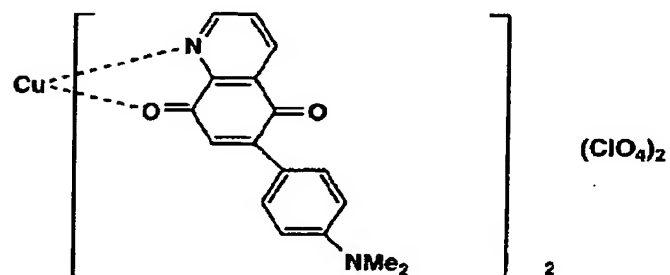
23

24

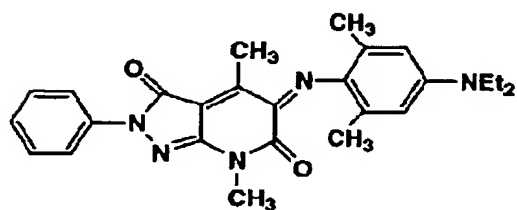
IR32



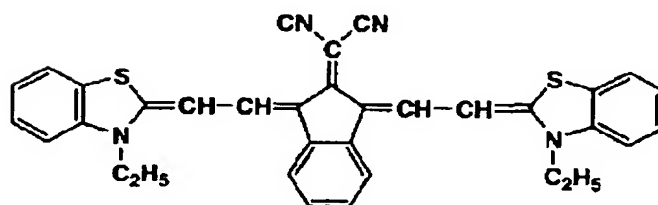
IR33



IR34



IR35



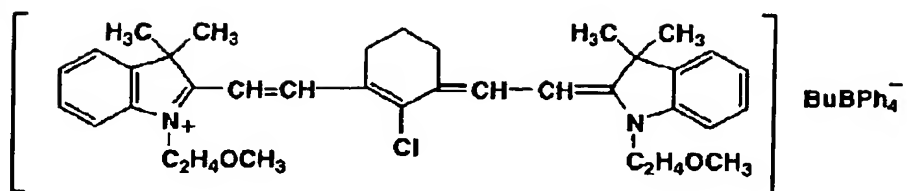
【0042】

【化11】

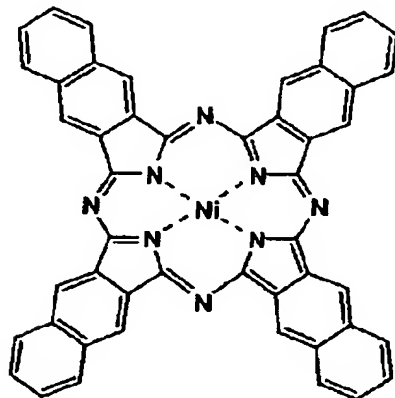
IR36

25

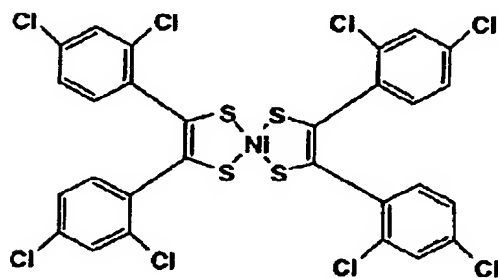
26



IR37



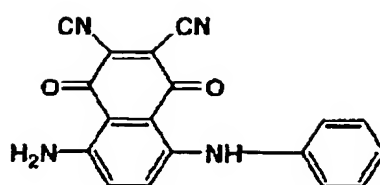
IR38



【0043】

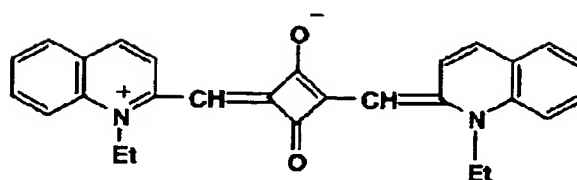
【化12】

27
IR39

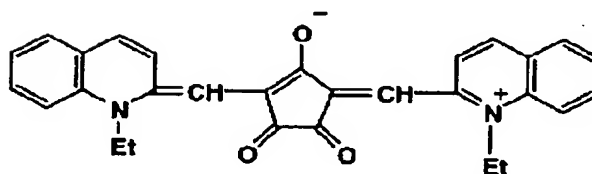


28

IR40



IR41



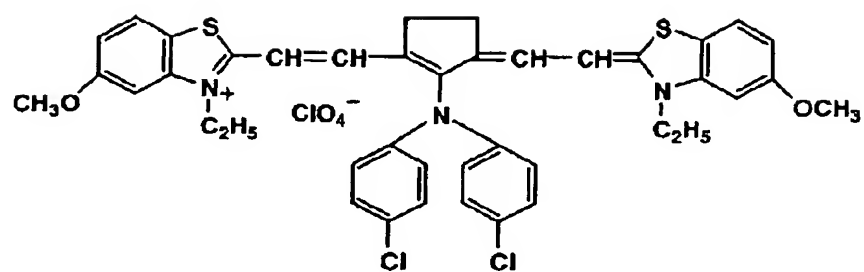
【0044】

【化13】

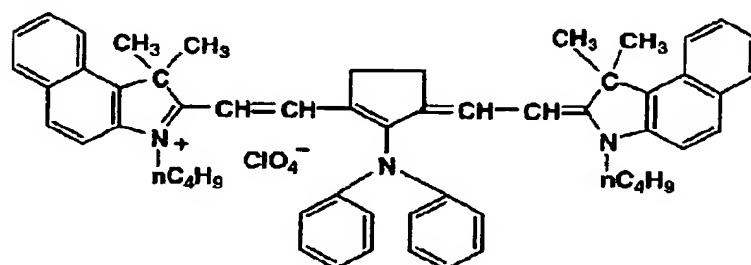
29

30

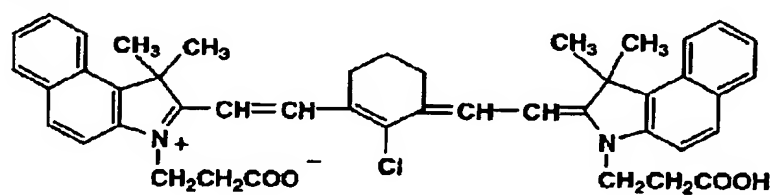
IR42



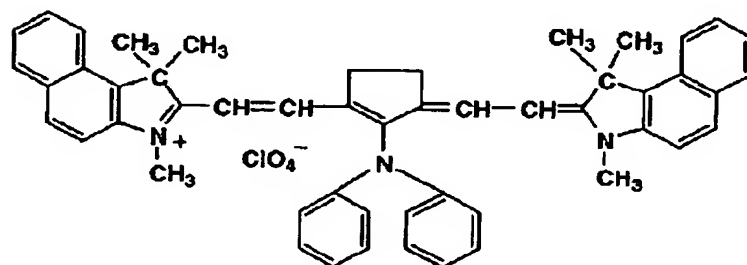
IR43



IR44



IR45



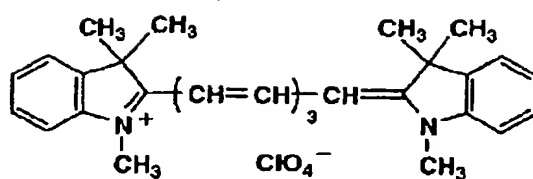
【0045】

【化14】

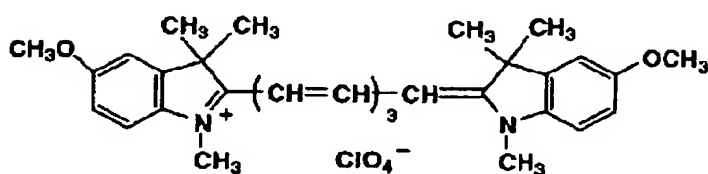
31

32

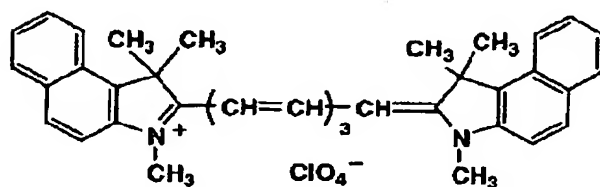
IR46



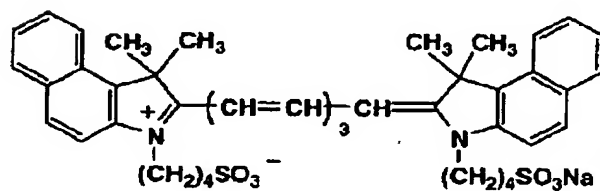
IR47



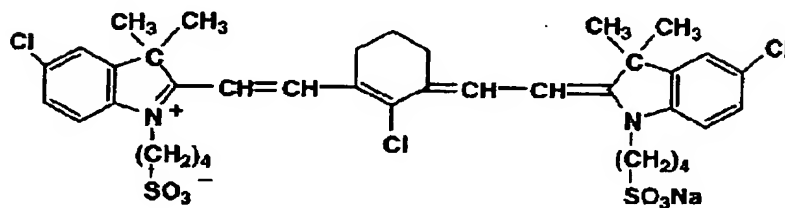
IR48



IR49



IR50



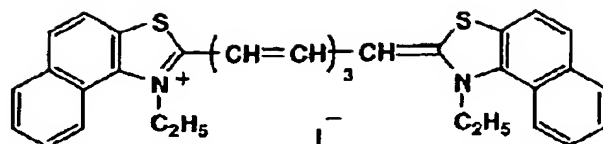
[0046]

[化15]

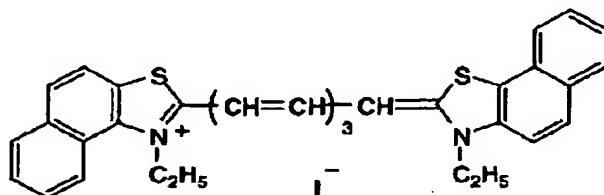
33

34

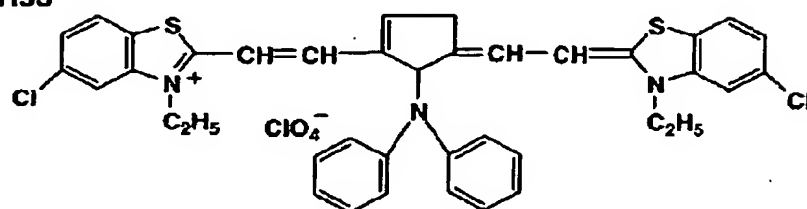
IR51



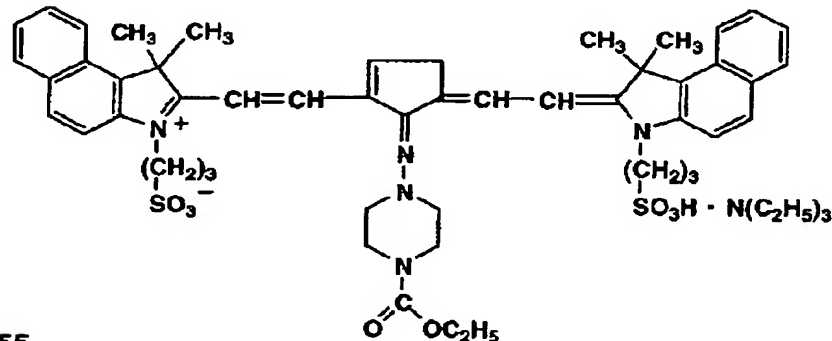
IR52



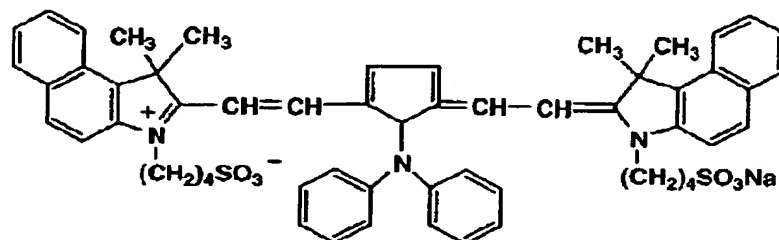
IR53



IR54



IR55



【0047】これらの色素は公知の方法によって合成することができるが、下記のような市販品を用いることもできる。

【0048】日本化薬：IR750（アントラキノン系）；IR002、IR003（アルミニウム系）；IR820（ポリメチン系）；IRG022、IRG033（ジインモニウム系）；CY-2、CY-4、CY-9、CY-10、CY-17、CY-20、三井東圧：KIR103、SIR103（シアニン系）；KIR101、SIR114（アントラキノン系）；PA1001、PA1005、PA1006、SIR128（金属

錯体系）、大日本インキ化学：Fastogen blue 8120、みどり化学：MIR-101、1011、1021等、その他、日本感光色素、住友化学、富士写真フィルム等の各社からも市販されている。

【0049】本発明において、光熱変換材の添加量は、好ましくは光熱変換材を含有する層中に0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。

【0050】請求項1、2又は4に係る発明に用いる光熱変換材としては、上記のうち、200℃以下で不可逆的に分解する物質が選択されて用いられる。

【0051】本発明における光熱変換材の分解温度の測

定は、まず、0.1gの測定対象物質を用意し、空气中で室温より最終到達温度である200℃まで5℃/minの速度で昇温、この温度で3分間保持した後に5℃/minの速度で室温まで冷却したものを分光分析により分解率を測定し、分解率が50%未満であるものを「分解温度200℃以上」とし、分解率が50%以上のものについては、新たな試料で分解率が50%未満となる温度まで最終到達温度を1℃ずつ下げて同様の昇温、温度保持、冷却操作、測定を繰り返し行い、「分解率が50%未満となる最終到達温度+1℃」を分解温度とする。

【0052】請求項1、2又は4に係る発明において、光熱変換材は高分子重合体微粒子を含む層に加えられるのが最も好ましいが、光熱変換材の一部または全てが隣接層に含まれる態様をとることも可能である。該隣接層は高分子重合体微粒子を含有する層であっても高分子重合体微粒子を含有しない層であってもよい。

【0053】高分子重合体微粒子を含む層の塗布溶媒には、高分子重合体微粒子を溶解せずに分散可能で、100℃以下の比較的低温で乾燥可能な溶媒が選択される。高分子重合体微粒子を含む層に粒子付着防止剤や光熱変換材を添加する場合にはこれらを溶解または分散可能であることが好ましい。

【0054】本発明の画像形成材料に用いる支持体は特に限定されないが、オフセット印刷版材料に本発明を用いる場合には、それ自身の性質または水を保持することにより印刷インキを反撥しうる支持体、例えばシリコン等からなるインキ反撥性層を有する支持体、あるいは湿し水を保持する親水性層または親水性表面を有する支持体を用いられるが、親水性層または親水性表面を有する親水性支持体を用いることが好ましい。親水性支持体としては紙、プラスチック、金属等の板状物を用いることができ、限定はないが、コーティング処理された紙、コロナ放電等の処理によって表面を親水性化されたプラスチックシート、表面が砂目立てや陽極酸化処理等の表面処理が施されたアルミニウム板等を用いることができる。支持体の上に親水性の層を設けて親水性支持体とする場合には、支持体と親水性層の間に接着層等の中間層を設けてもよい。

【0055】本発明において画像形成材料は光を熱に変換して画像を記録する画像形成材料に用いられるが、画像記録はレーザーの走査露光により行うことが好ましく、赤外又は近赤外、すなわち700~1500nmの波長領域で働くレーザーを用いるのが更に好ましい。最も好ましいのは近赤外で発光するレーザーダイオードである。

【0056】本発明において、画像形成材料は、画像記録を行った後、印刷機に装着する前に適当な現像剤で現像を行ってもよいし、印刷機に装着した後に印刷機上で、手動または自動的に現像を行ってもよい。現像は現像剤による高分子重合体微粒子を含む層の溶解、再分散

のみならず、膨潤剥離や粘着剥離等を利用して行ってもよい。

【0057】現像は画像形成材料の構成に応じ適宜選択されるが、高分子重合体微粒子を含む層に粒子付着防止剤を含む場合には、粒子付着防止剤を溶解または膨潤可能なものが選択されることが好ましい。

【0058】水又は水性溶媒を高分子重合体微粒子の分散媒または塗布溶媒として用いる画像形成材料においては、水、又は水を主成分とする現像剤であることが好ましく、pHが3~11の範囲にあるものが更に好ましい。また、平版印刷版として用いる場合には湿し水と現像剤が同一、例えば湿し水を現像剤とすることが最も好ましい。

【0059】水と自由混和しない有機溶媒を高分子重合体微粒子の分散媒または塗布溶媒として用いる画像形成材料においては有機溶剤を含む現像剤を用いることが好ましく、平版印刷版として用いる場合には印刷インキと現像剤が同一であってもよい。

【0060】請求項2又は4に係る発明において、画像形成材料の光熱変換材を含む層の画像記録光透過吸光度は、0.2以上2以下である。この画像記録光透過吸光度の測定は、支持体を画像記録光に対する吸光度が1以下の支持体に変更する以外は画像形成材料を作製すると同様にして測定用試料を作製し、分光光度計を用いて測定する。その際、比較となるリファレンス側には測定用試料を作製するのに用いた画像記録光に対する吸光度が1以下の支持体を入れて測定を行う。

【0061】請求項3に係る発明における光熱変換材を含有する層の画像露光前後の吸光度変化も上記と同様にして作製した試料を用い、全面露光前後の吸光度を測定することにより行う。

【0062】請求項3に係る発明において、支持体上に光熱変換材を含む層及び高分子重合体微粒子を含む層を有する画像形成材料を用いて画像形成方法において、該光熱変換材を含む層の吸光度が $(300\text{ mJ}/\text{cm}^2\text{の露光後透過吸光度}) / (\text{露光前透過吸光度}) \leq 0.5$ となる波長及び強度の光で画像露光を行うことにより、画像露光の前後で露光部と非露光部とで画像濃度に明確な差異が生じ、それにより印刷前に画像を確認することが可能となるうえ、最も良好な感度と解像度を得ることができる。

【0063】このような画像形成材料に用いる光熱変換材としては、請求項1に係る発明の光熱変換材を使用してもまたそれ以外のものを使用してもよく、高分子重合体微粒子は、請求項1に係る発明に用いられるものを使用することができる。

【0064】

【実施例】(分散安定剤の合成)

合成例1

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備

えた反応器にn-オクタン50重量部を仕込み、次いで別の容器にn-ブチルメタクリレート (nBMA) 50重量%、i-ブチルメタクリレート (iBMA) 30重量%、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA) 20重量%からなる単量体混合物400重量部を用意し、このうちの200重量部を反応器に仕込み、反応器内を窒素置換した後100℃に昇温し、2, 2'-アゾビス-i-ブチルニトリル (AIBN) 0. 1重量部添加して30分間同温度で保った。さらに残りの単量体混合物200重量部、n-オクタン50重量部およびAIBN 0. 5重量部からなる混合物を2時間かけて逐次滴下し、次いでAIBN 3重量部を添加した後3時間同温度で保ってからアセトニトリル500重量部を加えて冷却し、分散安定剤溶液-1を得た。

【0065】この溶液の不揮発分は40wt%、分散安定剤の重量平均分子量は約18万であった。(高分子重合体微粒子分散液の製造)

製造例1

1000mlの4つ口フラスコに攪拌器、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を施し、窒素ガスを導入し脱酸素を行いつつ蒸留水350mlを加えて内温が80℃となるまで加熱した。分散剤としてラウリル硫酸ナトリウム3. 5gとポリビニルアルコール(けん価度=80%, 数平均分子量=9000)を1. 5g添加し、さらに開始剤として過硫酸アンモニウム0. 45gを添加し、次いでメチルメタクリレート65g、2-エチルヘキシルアクリレート25gを滴下ロートで約1時間かけて滴下した。滴下終了後5時間そのまま反応を続けた後、水蒸気蒸留で未反応単量体を除去した。その後冷却しアンモニア水でpH6に調整し、最後に不揮発分が15重量%となるように純水を添加して高分子重合体微粒子分散液-1を得た。この高分子重合体微粒子分散液-1の平均粒径は150nmであった。

感熱性画像形成層組成物-1

高分子重合体微粒子分散液-1

MA-100 (カーボンブラック、三菱化学(株)製、

熱分解温度>200℃)

グリセリン

KL05 (80%ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学(株)製)

純水

得られた画像形成材料-1に画像面におけるエネルギー量を250~480mJ/cm²の間で10mJづつ変化させて100mWの出力を有する半導体レーザー光源(発光波長830nm、スポット径6. 35μm)を用いて画像露光を行った。

【0069】得られた画像露光済みの画像形成材料の潜像を目視で確認することは困難であったが、現像処理を行わずに印刷機(DAIYA、三菱重工(株)製)に取り付け、そのまま印刷を開始した。この際、インキには

*【0066】製造例2

製造例1で得た高分子重合体微粒子分散液-1を100gとり、5℃、減圧下で乾燥して高分子重合体微粒子粉体15gを得た。これに合成例1で得た分散安定剤溶液-1を3. 75g添加した後、アセトニトリル60gメタノール21. 25gを加えて高分子重合体微粒子分散液-2を得た。

【0067】比較例1

厚さ0. 3mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、85℃に保たれた10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、5秒間脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後、水洗した。次いでこのアルミニウム板に、研磨材スラリー(アルミナ、#400、18重量%)を使用し、回転するナイロンブラシを支持体に押し付けることにより粗面化を行った。粗面化は支持体に対してブラシの押し込みを15mmとし、ラインスピード5m/minで所定の回数を通して行った。ブラシの回転方向は支持体走行方向の逆方向とし、回転数は毎分400回転とした。次いで50℃に保たれた1%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して溶解量が35g/m²になるようにエッチングし、次いで25℃に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後、水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、温度25℃、電流密度2A/dm²の条件で1分間陽極酸化処理を行った。その後、80℃に保たれた0. 1%の酢酸アンモニウム水溶液中に30秒間浸漬し、封孔処理を行い、80℃で5分間乾燥して作製した平版印刷版用支持体上に、下記の組成を有する感熱性画像形成層組成物-1を分散液とし、乾燥塗布量が1. 6g/m²になるように塗布し、55℃で20分間乾燥して画像形成材料-1を得た。

【0068】

50. 00重量部

0. 95重量部

0. 75重量部

0. 75重量部

47. 55重量部

オフセットインキ ハイエコー紅(M)(東洋インキ製造(株)製)を、湿し水はSG-51(東京インキ(株)製)を水道水で2重量%に希釈した液を使用した。

【0070】印刷開始後、まもなく画像形成材料の現像が完了し、良好な印刷物が得られるようになった。印刷物の画像解像度は4000dpiであったが印刷可能な画像を得るためには470mJ/cm²の画像露光エネルギー量が必要であった。

【0071】感熱性画像形成層組成物-1を100 μ mポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラーT-60、東レ(株)製)上に乾燥塗布量が画像形成材料-1と同じとなるように塗布、乾燥して吸光度測定用試料を得、上記感熱性画像形成層の830nmの透過吸光度を測定したところ、その吸光度は0.70であった。さらに、この試料に画像露光に用いた半導体レーザー光源を用いて300mJ/cm²の全面露光を行い、同様に830nmの吸光度を測定したところ0.68で、露光前吸光度の95%を有していた。

【0072】比較例2

感熱性画像形成層組成物-1のMA-100の量を1.89重量部に変更した感熱性画像形成層組成物-2とした以外は比較例1と同様にして画像形成材料-2を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0073】比較例1同様、画像形成材料の潜像を目視*

感熱性画像形成層組成物-3

高分子重合体微粒子分散液-2

Kayasorb CY-2

(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度>200℃)

グリセリン

KL05(80%ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学(株)製)

アセトニトリル

メタノール

50.00重量部

0.15重量部

1.00重量部

0.50重量部

28.35重量部

20.00重量部

比較例1同様、画像形成材料の潜像を目視で確認することは困難であったが、印刷開始後、まもなく画像形成材料の現像が完了し、良好な印刷物が得られるようになった。印刷物の画像解像度は4000dpiであったが印刷可能な画像を得るためには450mJ/cm²の画像露光エネルギー量が必要であった。

【0077】感熱画像形成層組成物-3についても比較例1同様の方法により300mJ/cm²全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は0.65、露光後は0.41と露光前の63%の吸光度を有していた。

【0078】比較例4

感熱性画像形成層組成物-2のCY-2の量を0.30重量部に変更した感熱性画像形成層組成物-4とした以外は比較例3と同様にして画像形成材料-4を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0079】比較例1同様、画像形成材料の潜像を目視で確認することは困難であったが、この画像形成材料-4は360mJ/cm²の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来た。しかしながら、印刷物の画像解像度は2000dpiに低下してしまっていた。

【0080】感熱画像形成層組成物-3についても比較例1同様の方法により300mJ/cm²全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は1.2

*で確認することは困難であったが、この画像形成材料-2は370mJ/cm²の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来た。しかしながら、印刷物の画像解像度は2000dpiに低下してしまっていた。

【0074】感熱画像形成層組成物-2についても比較例1同様の方法により300mJ/cm²全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は1.30、露光後は1.26と露光前の95%の吸光度を有していた。

【0075】比較例3

感熱性画像形成層組成物-1を下記の感熱性画像形成層組成物-3に変更した以外は比較例1と同様にして画像形成材料-3を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0076】

2、露光後は0.67と露光前の55%の吸光度を有していた。

【0081】比較例5

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-4(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度>200℃)とし、その添加量も0.30重量部とした感熱画像形成層組成物-5を用いた以外は比較例3と同様にして画像形成材料-5を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0082】比較例1同様、画像形成材料の潜像を目視で確認することは困難であったが、この画像形成材料-4は360mJ/cm²の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来た。しかしながら、印刷物の画像解像度は2000dpiに低下してしまっていた。

【0083】感熱画像形成層組成物-5についても比較例1同様の方法により300mJ/cm²全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は1.26、露光後は0.68と露光前の54%の吸光度を有していた。

【0084】実施例1

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-9(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度=193℃)とした感熱画像形成層組成物-6を用いた以外は比較例3と同様にし

て画像形成材料-6を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0085】この画像形成材料-6では露光部が退色して画像形成材料の潜像が可視化されるため、印刷前に画像を確認することが出来た。また、 $380\text{mJ}/\text{cm}^2$ の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来、しかも印刷物の画像解像度は 4000dpi の高解像度を有していた。

【0086】感熱画像形成層組成物-6についても比較例1同様の方法により $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は0.61であったが、露光後は0.18と露光前の30%に吸光度が減少していた。

【0087】実施例2

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-9(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度 $=193^\circ\text{C}$)とし、その添加量を0.30重量部とした感熱画像形成層組成物-7を用いた以外は比較例3と同様にして画像形成材料-7を得、同様に画像露光、印刷を行った。この画像形成材料-7も画像形成材料-6同様、露光部が退色して画像形成材料の潜像が可視化され、印刷前に画像を確認することが出来た。また、 $290\text{mJ}/\text{cm}^2$ の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来、しかも印刷物の画像解像度は 4000dpi の高解像度を有していた。

【0088】感熱画像形成層組成物-7についても比較例1同様の方法により $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は1.28であったが、露光後は0.31と露光前の24%に吸光度が減少していた。

【0089】実施例3

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-9(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度 $=193^\circ\text{C}$)とし、その添加量を0.40重量部とした感熱画像形成層組成物-8を用いた以外は比較例3と同様にして画像形成材料-8を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0090】この画像形成材料-8も画像形成材料-6同様、露光部が退色して画像形成材料の潜像が可視化され、印刷前に画像を確認することが出来た。また、 $290\text{mJ}/\text{cm}^2$ の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来、しかも印刷物の画像解像度は 4000dpi の高解像度を有していた。

【0091】感熱画像形成層組成物-8についても比較例1同様の方法により $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は1.60であったが、露光後は0.34と露光前の21%に吸光度が減少していた。

【0092】実施例4

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-9(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度 $=193^\circ\text{C}$)に変え、その添加量を0.65重量部とした感熱画像形成層組成物-9を用いた以外は比較例3と同様にして画像形成材料-9を作製し、同様に画像露光及び印刷を行った。

【0093】この画像形成材料-9も画像形成材料-6と同様に、露光部が退色して画像形成材料が可視化され、印刷前に画像を確認することができた。また、 $290\text{mJ}/\text{cm}^2$ の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることができ、しかも印刷物の画像解像度は 3000dpi の高解像度を有していた。

【0094】感熱画像形成層組成物-9についても比較例1と同様の方法により $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は2.20であったが、露光後は0.53と、露光前の24%に吸光度が減少していた。

【0095】実施例5

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-10(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度 $=200^\circ\text{C}$)に変えた感熱画像形成層組成物-10を用いた以外は比較例3と同様にして画像形成材料-10を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0096】この画像形成材料-10も画像形成材料-6同様、露光部が退色して画像形成材料の潜像が可視化され、印刷前に画像を確認することが出来た。また、 $370\text{mJ}/\text{cm}^2$ の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来、しかも印刷物の画像解像度は 4000dpi の高解像度を有していた。

【0097】感熱画像形成層組成物-10についても比較例1同様の方法により $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は0.67であったが、露光後は0.21と露光前の31%に吸光度が減少していた。

【0098】実施例6

感熱性画像形成層組成物-3のKayasorb CY-2をKayasorb CY-10(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度 $=200^\circ\text{C}$)とし、その添加量を0.30重量部とした感熱画像形成層組成物-11を用いた以外は比較例3と同様にして画像形成材料-11を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0099】この画像形成材料-11も画像形成材料-6同様、露光部が退色して画像形成材料の潜像が可視化され、印刷前に画像を確認することが出来た。また、 $280\text{mJ}/\text{cm}^2$ の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来、しかも印刷物の画像解像度は 4000dpi の高解像度を有していた。

【0100】感熱画像形成層組成物-11についても比較例1同様の方法により $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 全面露光前

後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は1.32であったが、露光後は0.34と露光前の26%に吸光度が減少していた。

【0101】実施例7

感熱性画像形成層組成物-1を下記の感熱性画像形成層*

感熱性画像形成層組成物-12

高分子重合体微粒子分散液-1

50.00重量部

Kayasorb CY-17

0.30重量部

(赤外線吸収剤、日本化薬(株)製、熱分解温度=170℃)

グリセリン

1.00重量部

KL05(80%ケン化ポリビニルアルコール、日本合成化学(株)製)

0.50重量部

純水

48.35重量部

この画像形成材料-12も画像形成材料-6同様、露光部が退色して画像形成材料の潜像が可視化され、印刷前に画像を確認することが出来た。また、350mJ/cm²の画像露光エネルギー量で印刷可能な画像を得ることが出来、しかも印刷物の画像解像度は4000dpiの高解像度を有していた。

【0103】感熱画像形成層組成物-12についても比較例1同様の方法により300mJ/cm²全面露光前後の吸光度を測定したところ、露光前の吸光度は0.90であったが、露光後は0.19と露光前の21%に吸光度が減少していた。

【0104】以上、比較例1~5、実施例1~7の結果をあわせて下記表1に示す。

【0105】

【表1】

	感度 (mj/cm ²)	解像度 (dpi)	露光後画像確認
比較例1	470	4000	不可
比較例2	370	2000	不可
比較例3	450	4000	不可
比較例4	360	2000	不可
比較例5	360	2000	不可
実施例1	380	4000	可
実施例2	290	4000	可
実施例3	290	4000	可
実施例4	290	3000	可
実施例5	370	4000	可
実施例6	280	4000	可
実施例7	350	4000	可

*組成物-12に変更した以外は比較例1と同様にして画像形成材料-12を得、同様に画像露光、印刷を行った。

【0102】

【0106】

【発明の効果】本発明によれば、高解像度かつ高感度を有する画像形成材料であって、画像露光後に画像の確認が可能な画像形成材料が提供される。